

R₃N-formiat

US 6034285



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 48 569 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 C 29/38
C 07 C 31/22
C 07 C 29/74

DE 198 48 569 A 1

⑳ Aktenzeichen: 198 48 569.7
㉔ Anmeldetag: 21. 10. 98
㉕ Offenlegungstag: 29. 4. 99

③0 Unionspriorität:
9-309233 22. 10. 97 JP
㉑ Anmelder:
Koei Chemical Co., Ltd., Osaka, JP
㉒ Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München

㉓ Erfinder:
Doi, Kenji, Sodegaura, Chiba, JP; Jinno, Takuhiko,
Sodegaura, Chiba, JP; Moriyama, Ayao,
Sodegaura, Chiba, JP; Matsuura, Michiaki,
Sodegaura, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen
⑤⑦ Hochwertige Trimethylolalkane lassen sich leicht und effizient in hoher Ausbeute durch eine Umsetzung zwischen einem n-Alkanal und Formaldehyd in Gegenwart eines tertiärenamins und Wasser herstellen, wobei das nach der Umsetzung erhaltene Reaktionsgemisch erhitzt wird, so daß ein als Nebenprodukt erzeugtes Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und ein tertiäres Amin zersetzt wird; und das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte tertiäre Amin zur Herstellung von Trimethylolalkan wiederverwendet wird.

DE 198 48 569 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen durch Umsetzung eines n-Alkanals mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiärem Amin und Wasser.

Trimethylolalkane eignen sich als Rohmaterial z. B. für Alkydharze, Polyurethanharze, (un)gesättigte Polyesterharze, synthetisches Schmieröl, grenzflächenaktive Mittel und als reaktive Monomere.

Bei einem bekannten Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen wird ein n-Alkanal mit Formaldehyd in Gegenwart eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxids umgesetzt. Bei diesem Verfahren entsteht Alkalimetallformiat oder Erdalkalimetallformiat als Nebenprodukt. Trimethylolalkane werden durch das Formiat katalytisch thermisch zersetzt. Bei der Durchführung der Destillation, einer allgemeinen Isolations- und Reinigungstechnik für Trimethylolalkane, muß man das Trimethylolalkan ausreichend von dem Alkalimetallformiat oder Erdalkalimetallformiat trennen, um so eine Verringerung der Ausbeute von Trimethylolalkan durch die katalytische thermische Zersetzung zu umgehen. Diese Trennung ist aufwendig.

Als Verbesserung des vorstehend erwähnten Verfahrens ist ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen unter Verwendung von tertiärem Amin und Wasser anstelle des Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxids vorgeschlagen worden (DE-A-1952738). Bei diesem Verfahren, das ein tertiäres Amin einsetzt ist das als Nebenprodukt entstehende Formiat ein Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure, das Trimethylolalkane nicht katalytisch thermisch zersetzt. Die thermische Zersetzung der Trimethylolalkane kann somit unterdrückt werden. Bei diesem Verfahren wird das Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure vom Trimethylolalkan abgetrennt, indem der Unterschied der Siedepunkte zwischen dem Salz und dem Trimethylolalkan ausgenutzt wird.

Das vorstehend erwähnte verbesserte Verfahren hat jedoch folgenden Nachteil. Bei der Abtrennung eines Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure vom Trimethylolalkan durch Ausnutzen ihrer unterschiedlichen Siedepunkte reagiert die durch thermische Dissoziation des Salzes erzeugte Ameisensäure mit Trimethylolalkan, so daß ein Formiat des Trimethylolalkans entsteht. Die Ausbeute an Trimethylolalkan ist dadurch vermindert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkan durch Umsetzung eines n-Alkanals mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiärem Amin und Wasser ohne den vorstehend genannten Nachteil bereitzustellen.

Diese Aufgabe wurde durch den überraschenden Befund gelöst, daß die Verringerung der Ausbeute an Trimethylolalkan vermieden werden kann, wenn das nach der Umsetzung erhaltene Reaktionsgemisch erhitzt wird, so daß das im Reaktionsgemisch enthaltene Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure wirkungsvoll in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und tertiäres Amin zersetzt wird.

Das durch Zersetzung eines Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure erhaltene tertiäre Amin läßt sich außerdem leicht durch Destillation wiedergewinnen und kann bei der Herstellung von Trimethylolalkanen wiederverwendet werden. Dies stellt einen weiteren Gesichtspunkt der Erfindung dar.

Gegenstand der Erfindung ist somit:

(1) ein Verfahren zur Herstellung eines Trimethylolalkans, umfassend die Umsetzung eines n-Alkanals mit

Formaldehyd in Gegenwart von tertiärem Amin und Wasser, und Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches, so daß ein als Nebenprodukt erzeugtes Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und ein tertiäres Amin zersetzt wird; und

(2) ein Verfahren zur Herstellung eines Trimethylolalkans, bei dem das tertiäre Amin, das durch Zersetzung des als Nebenprodukt im Verfahren (1) hergestellten Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure entsteht, durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch wiedergewonnen und bei der Herstellung von Trimethylolalkan wiederverwendet wird.

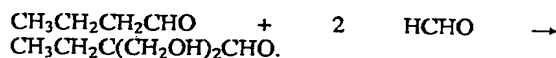
Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkanen muß das als Nebenprodukt hergestellte Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure somit nicht nach Beendigung des Verfahrens vom Trimethylolalkan abgetrennt werden, und die Herstellung eines Formiates des Trimethylolalkans wird vermieden.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Trimethylolalkanen über eine Umsetzung eines n-Alkanals mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiärem Amin und Wasser umfaßt (1) die Herstellung eines Aldols über eine Aldolkondensationsreaktion zwischen n-Alkanal und Formaldehyd in Gegenwart eines tertiärenamins und (2) die Herstellung eines Trimethylolalkans und eines Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure über eine gekreuzte Cannizzaroreaktion zwischen Aldol, Formaldehyd, tertiärem Amin und Wasser.

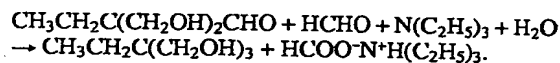
Die thermische Zersetzung des Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure erzeugt Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und ein tertiäres Amin.

Für den Fall, daß Triethylamin und n-Butanal als tertiäres Amin bzw. das n-Alkanal verwendet werden, werden die Aldolkondensationsreaktion, die gekreuzte Cannizzaroreaktion und die thermische Zersetzung des Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure im erfindungsgemäßen Verfahren durch die nachstehenden Reaktionsgleichungen wiedergegeben:

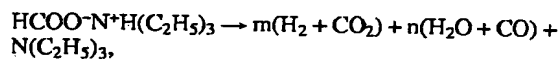
(1) Aldolkondensationsreaktion:



(2) Gekreuzte Cannizzaroreaktion:



(3) Thermische Zersetzung des Salzes des tertiärenamins mit Ameisensäure:



wobei m und n 0 bis 1 sind und m + n = 1.

Die Aldolkondensationsreaktion und die gekreuzte Cannizzaroreaktion werden nun beschrieben.

Beispiele für das erfindungsgemäß verwendete n-Alkanal sind u. a. Propanal, n-Butanal, n-Pentanal, 3-Methylbutanal, n-Hexanal, 3-Methylpentanal, n-Heptanal, 4-Methylhexanal und n-Octanal.

Eine wäßrige Lösung, die 5 bis 50 Gew.-% Formaldehyd enthält, wird erfindungsgemäß gewöhnlich als Formaldehyd

verwendet. Vorzugsweise werden 5 bis 50 Gew.-% Formalin (d. h. eine wäßrige Formaldehydlösung) mit einem Methanolgehalt von 1 Gew.-% oder weniger verwendet.

Beispiele bevorzugter erfindungsgemäßer tertiärer Amine sind u. a. aliphatische tertiäre Monoamine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri(n-propyl)amin, Triisopropylamin, Tri(nbutyl)amin, Triisobutylamin, Diethylmethylamin, Dimethylethylamin, Dimethyl-n-propylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethyl-n-butylamin und Dimethylisobutylamin; aliphatische tertiäre Diamine, wie Triethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin; und stickstoffheterozyklische tertiäre Amine, wie N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N-Methylpiperidin und N-Ethylpiperidin. Man kann eines oder eine Kombination aus zwei oder mehreren dieser tertiären Amine verwenden. Aus Gründen der Wiedergewinnung und Wiederverwendung für das Reaktionssystem wird besonders bevorzugt Triethylamin als tertiäres Amin verwendet.

Das Molverhältnis des zu verwendenden Formaldehyds beträgt vorzugsweise 3 bis 4 Mol, stärker bevorzugt 3,2 bis 3,6 Mol, pro 1 Mol n-Alkanal. Das Molverhältnis des zu verwendenden tertiären Amins beträgt vorzugsweise 1 bis 2 Mol, stärker bevorzugt 1,1 bis 1,5 Mol, pro 1 Mol n-Alkanal. Übersteigt das Molverhältnis von Formaldehyd den vorgenannten Bereich, wird die Wiedergewinnung des tertiären Amins schwierig. Übersteigt zudem das Molverhältnis des tertiären Amins den vorgenannten Bereich, ist die Trimethylolalkan-Ausbeute nicht länger verbessert. Die Kosten der zur Neutralisierung erforderlichen Säure steigen und die Wiedergewinnung des tertiären Amins dauert länger.

Die Menge des zu verwendenden Wassers ist 200 bis 600 Gew.-%, vorzugsweise 250 bis 500 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von n-Alkanal, Formaldehyd und tertiärem Amin.

Die Aldolkondensationsreaktion erfolgt bei -5 bis 90°C und vorzugsweise 10 bis 60°C. Bei einer Temperatur unter -5°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig, und bei einer Temperatur über 90°C entsteht leicht ein Nebenprodukt.

Die gekreuzte Cannizzaroreaktion erfolgt bei 20 bis 90°C und stärker bevorzugt 40 bis 80°C. Bei einer Temperatur unter 20°C dauert die Umsetzung signifikant lange, und eine Temperatur über 90°C führt dazu, daß ein anderes Nebenprodukt als das Salz des tertiären Amins mit Ameisensäure entsteht.

Erfindungsgemäß erfolgen die Aldolkondensationsreaktion und die gekreuzte Cannizzaroreaktion nacheinander. Daher wird die Temperatur stärker bevorzugt zuerst auf 10 bis 40°C eingestellt, so daß vorwiegend die Aldolkondensationsreaktion erfolgt, und dann auf 40 bis 80°C, so daß vorwiegend die gekreuzte Cannizzaroreaktion erfolgt.

Nach Beenden der Aldolkondensationsreaktion und der gekreuzten Cannizzaroreaktion wird das entstandene Reaktionsgemisch erhitzt, so daß das Salz des tertiären Amins mit Ameisensäure als Nebenprodukt in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und das tertiäre Amin zersetzt werden kann.

Das Reaktionsgemisch kann als solches erhitzt werden oder nach dem Entfernen des Wassers daraus.

Wenn ein Teil des Wassers aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, dann beträgt der Wassergehalt in einem durch Teil entfernen des Wassers erhaltenen Rückstand mindestens 20 Gew.-Teile oder mehr, vorzugsweise 30 Gew.-Teile oder mehr, auf 100 Gew.-Teile Rückstand. Wenn der Wassergehalt im Rückstand unter diesem Bereich liegt, dann wird die Ameisensäure, die durch thermische Dissoziation des Salzes des tertiären Amins mit Ameisensäure entsteht,

mit dem Trimethylolalkan umgesetzt, was die Herstellung eines Trimethylolalkanformiates bewirkt und die Trimethylolalkan-Ausbeute verringern kann.

Wird das Reaktionsgemisch unter erhöhtem Druck erhitzt, kann das Salz des tertiären Amins mit Ameisensäure leichter und wirkungsvoller zersetzt werden.

Das Reaktionsgemisch wird ohne Verwendung eines Edelmetallkatalysators unter einem Druck von 4,9 MPa (50 kgf/cm²) oder weniger, und vorzugsweise 2,9 bis 4,9 MPa (30 bis 50 kgf/cm²), bei 190 bis 300°C, und vorzugsweise 200 bis 280°C erhitzt. Liegt die Temperatur unter diesem Bereich, lassen sich die thermische Dissoziation des Salzes des tertiären Amins und Ameisensäure und die Zersetzung der Ameisensäure schwerlich vollenden. Bei einer Temperatur oberhalb des Bereiches kann sich das Trimethylolalkan zersetzen.

Die Zersetzung des Salzes des tertiären Amins mit der Ameisensäure läßt sich leichter und wirkungsvoller bewerkstelligen, wenn das Reaktionsgemisch in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators erhitzt wird.

Beispiele für den Edelmetallkatalysator sind u. a. ein Rutheniumkatalysator, ein Rhodiumkatalysator, ein Palladiumkatalysator, ein Osmiumkatalysator, ein Yttriumkatalysator und ein Platinkatalysator, von denen der Palladiumkatalysator bevorzugt ist. Ersatzweise kann man auch einen Edelmetallkatalysator verwenden, der durch Modifizieren eines dieser Edelmetallkatalysatoren mit einem Gruppe-14-Element des Periodensystems erhalten wird. Insbesondere wird ein mit Blei modifizierter Edelmetallkatalysator bevorzugt. Man kann auch eine Kombination von zwei oder mehr dieser Edelmetallkatalysatoren verwenden.

Gewöhnlich wird ein Edelmetallkatalysator, der auf einem Träger, wie Kohlenstoff, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid, gehalten wird, in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% verwendet. Der Katalysator kann pulverförmig, körnig oder pelletartig sein. Das Suspensionsverfahren oder das Festbettverfahren wird für die Hitzebehandlung in Gegenwart des Edelmetallkatalysators eingesetzt.

Die Menge des Edelmetallkatalysators beträgt 1 bis 15 Gew.-% je 100 Gew.-% Ameisensäurekomponente (HCOOH) im Salz des tertiären Amins mit Ameisensäure im Reaktionsgemisch nach Beendigung der Umsetzung.

Wenn die Zersetzung des Salzes des tertiären Amins mit Ameisensäure in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators erfolgt, dann wird die Umsetzung unter Atmosphärendruck oder einem erhöhten Druck von 1,96 MPa (20 kgf/cm²) oder weniger, vorzugsweise 0,49 bis 1,47 MPa (5 bis 15 kgf/cm²), bei 50 bis 200°C, und vorzugsweise 70 bis 170°C, durchgeführt.

Das durch Zersetzung des Salzes des tertiären Amins mit Ameisensäure hergestellte tertiäre Amin läßt sich einfach aus dem Reaktionssystem abdestillieren und wiedergewinnen. Das so gewonnene tertiäre Amin kann für die erfindungsgemäße Herstellung von Trimethylolalkanen wiederverwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt als Batchverfahren oder kontinuierliches Verfahren. Nachstehend wird eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung beschrieben, die das Batch-Verfahren einsetzt.

Ein in einen Reaktor vorgelegtes Gemisch aus Formaldehyd (3,2 bis 3,6 Mol pro 1 Mol n-Alkanal) und Wasser (250 bis 500 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an n-Alkanal, Formaldehyd und tertiärem Amin) wird bei 10 bis 40°C gehalten, und es werden n-Alkanal und tertiäres Amin (1 bis 2 Mol pro 1 Mol n-Alkanal) während 1 bis 3 Std. in den Reaktor gespeist. Anschließend wird der Inhalt des Reaktors 1 bis 3 Std. bei 40 bis 60°C gehalten, um die Aldolkondensationsreaktion zu beenden, und dann 1 bis 2 Std. bei 60 bis

80°C, um die gekreuzte Cannizzaroreaktion zu beenden.

Nach Beendigung dieser Reaktionen, wird das Reaktionsgemisch 1 bis 4 Std. bei 60 bis 80°C mit einem Kupferoxid-Katalysator behandelt, wobei nötigenfalls tertiäres Amin zugeführt wird, so daß überschüssiges Formaldehyd in Methanol und ein Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure umgewandelt werden kann. Die Menge des Kupferoxid-Katalysators beträgt 0,5 bis 5 Gew.-%, und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, des Reaktionsgemisches. Nach Behandlung mit dem Kupferoxidkatalysator wird überschüssiges tertiäres Amin mit Ameisensäure neutralisiert, und Methanol und Wasser werden aus dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck abdestilliert.

Das Reaktionsgemisch wird ohne Verwendung eines Edelmetallkatalysators bei 190 bis 300°C unter einem Druck von 4,9 MPa (50 kgf/cm²) oder weniger erhitzt, so daß das Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und das tertiäre Amin zersetzt werden kann. Das erhaltene tertiäre Amin wird abdestilliert und als azeotropes Gemisch mit Wasser wiedergewonnen.

Das Reaktionsgemisch wird bei Verwendung eines Edelmetallkatalysators nach dessen Zugabe auf 50 bis 200°C unter Atmosphärendruck oder einem erhöhtem Druck von 1,96 MPa (20 kgf/cm²) oder weniger erhitzt, so daß das im Reaktionsgemisch enthaltene Salz des tertiärenamins mit Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und ein tertiäres Amin zersetzt werden kann. Das erhaltene tertiäre Amin wird abdestilliert und als azeotropes Gemisch mit Wasser wiedergewonnen.

Das wiedergewonnene Gemisch aus tertiärem Amin und Wasser wird für die Herstellung von Trimethylolalkan wiederverwendet.

Aus dem Rückstand, aus dem in der vorstehend genannten Weise das tertiäre Amin abdestilliert wurde, läßt sich hochwertiges Trimethylolalkan leicht z. B. durch Destillation gewinnen.

Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben, die die Erfindung nicht einschränken; sondern lediglich veranschaulichen.

Beispiel 1

Ein mit einem Thermometer, Rückflußkühler, Rührwerk und Tropftrichter ausgerüsteter Reaktor mit einer Kapazität von 5 l wird mit 3539,3 g einer 7%igen wäßrigen Formaldehydlösung (mit 8,25 Mol Formaldehyd) beschickt.

Während die Innentemperatur des Reaktors auf 20°C gehalten wird, werden 180,3 g (2,50 Mol) n-Butanal und 281,1 g (2,78 Mol) Triethylamin über 1,5 Std. tropfenweise unter Rühren aus gesonderten Tropftrichtern zugegeben. Anschließend wird die Temperatur auf 40°C erhöht, und man läßt die Umsetzung 1,5 Std. weiterlaufen. Dann wird die Temperatur auf 60°C erhöht, man läßt die Umsetzung 1 Std. weiterlaufen, die Temperatur wird wiederum auf 80°C erhöht, und man läßt die Umsetzung noch 1 Stunde weiterlaufen.

Nach Beendigung der Reaktion werden 90 g eines Kupferoxidkatalysators zugegeben, und 49,5 g (0,49 Mol) Triethylamin werden zudem zum Reaktionsgemisch gegeben. Das entstandene Gemisch wird 2 Std. bei 70°C gerührt, wodurch überschüssiges Formaldehyd behandelt wird. Das entstandene Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des Kupferoxidkatalysators filtriert, und durch Zugabe von 13,0 g Ameisensäure auf pH-Wert 5 eingestellt. Aus 4063 g des entstandenen Gemisches mit eingestelltem pH-Wert werden 16,4 g Methanol und 335 g Wasser bei 60°C unter vermindertem Druck von 18,66 kPa (140 mm Hg) abdestilliert.

Dann werden 675 g Wasser bei 80°C unter vermindertem Druck von 33,32 kPa (250 mm Hg) abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wird 2 Std. bei 240°C unter einem Druck von 3,4 bis 3,9 MPa (35 bis 40 kgf/cm²) erhitzt. Das im Rückstand enthaltene Salz von Triethylamin mit Ameisensäure wird so in Triethylamin und Wasserstoff-Kohlendioxid, Wasser und Kohlenmonoxid zersetzt. Wasser und Triethylamin werden durch Destillation gewonnen, und Wasserstoff-Kohlendioxid und Kohlenmonoxid werden aus dem Reaktionssystem beseitigt. Auf diese Weise werden 328,7 g (3,25 Mol) Triethylamin als Gemisch mit 2223 g Wasser gewonnen. Es werden ebenfalls 337,5 g Rückstand erhalten, der weder Ameisensäure noch ein Formiat von Trimethylolpropan enthält. Aus dem so erhaltenen Rückstand werden 285,2 g (2,13 Mol) Trimethylolpropan durch Destillation unter einem verminderten Druck von 0,4 kPa (3 mm Hg) erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 85%.

Beispiel 2

Aus dem in Beispiel 1 gewonnenen Gemisch aus Triethylamin und Wasser wird das Triethylamin bei 40°C abgetrennt. Durch Verwendung von 140,6 g (1,39 Mol) des abgetrennten Triethylamins wird Trimethylolpropan auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei der Maßstab der Umsetzung jedoch nur halb so groß ist. Demzufolge werden 140,7 g (1,05 Mol) Trimethylolpropan gewonnen. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 84%. Der nach dem Abdestillieren als azeotropes Gemisch mit Wasser erhaltene Rückstand enthält weder Ameisensäure noch das Formiat von Trimethylolpropan.

Vergleichsbeispiel

Aus 4388 g eines auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsgemisches mit einem eingestellten pH-Wert von 5 werden 18 g Methanol und 375 g Wasser bei 60°C unter einem verminderten Druck von 18,66 kPa (140 mm Hg) abdestilliert. Anschließend werden 828 g Wasser bei 80°C unter einem verminderten Druck von 33,32 kPa (250 mm Hg) abdestilliert, und bei 50°C unter einem verminderten Druck von 7,33 kPa (55 mm Hg) werden 2301 g Wasser, 71 g (0,70 Mol) Triethylamin und 364 g (2,47 Mol) des Salzes von Triethylamin mit Ameisensäure abdestilliert. Aus 429 g des so erhaltenen Rückstandes, der 266 g (1,98 Mol) Trimethylolpropan (mit einer Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, von 73%), 110 g Formiat von Trimethylolpropan (einschließlich 104 g (0,64 Mol) Monoester, 6 g (0,03 Mol) Diester und eine Spurenmenge Triester) und 52 g (0,35 Mol) des Salzes des Triethylamins mit Ameisensäure enthält, werden 150 g des Formiates von Trimethylolpropan (einschließlich 133 g (0,82 Mol) Monoester, 8 g (0,04 Mol) Diester und eine Spurenmenge Triester) und 246 g (1,83 Mol) Trimethylolpropan durch Destillation unter einem verminderten Druck von 0,4 kPa (3 mm Hg) erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 68%.

Beispiel 3

Ein auf pH-Wert 5 eingestelltes Reaktionsgemisch wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten. Aus 4388,2 g des so erhaltenen Reaktionsgemisches werden 17,7 g Methanol und 350 g Wasser unter einem verminderten Druck von 18,66 kPa (140 mm Hg) abdestilliert, und anschließend werden 740 g Wasser unter einem verminderten Druck von 33,32 kPa (250 mm Hg) abdestilliert. Zu dem so erhaltenen Rückstand werden 800 g 5% Palladium/Kohlepulver (mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 50%) zugege-

ben, und der entstandene Rückstand wird 2 Std. bei 140°C unter einem Druck von 0,98 MPa (10 kgf/cm²) erhitzt. Das im Rückstand enthaltene Salz von Triethylamin mit Ameisensäure wird so zersetzt, und Wasserstoff und Kohlendioxid werden aus dem System entfernt. Dann wird das 5% Palladium/Kohle-Pulver abfiltriert. Aus dem so gewonnenen Filtrat werden Triethylamin und Wasser als azeotropes Gemisch unter Atmosphärendruck abdestilliert, woraufhin ein Gemisch aus 355 g (3,51 Mol) Triethylamin und 2800 g Wasser gewonnen wird. Anschließend werden aus 364,5 g des Rückstandes 304 g (2,27 Mol) Trimethylolpropan durch Destillation unter einem verminderten Druck von 0,4 kPa (3 mm Hg) erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 84%. Der nach Destillation von Triethylamin als azeotropes Gemisch mit Wasser erhaltene Rückstand enthält weder Ameisensäure noch das Formiat von Trimethylolpropan.

Beispiel 4

Das in Beispiel 3 erhaltene Gemisch aus Triethylamin und Wasser wird bei 40°C getrennt, wobei 151,8 g (1,50 Mol) Triethylamin aus dem Gemisch abgetrennt werden. Durch Verwendung des so abgetrennten Triethylamins wird Trimethylolpropan auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, wobei der Maßstab der Umsetzung jedoch nur halb so groß ist. Dabei werden 150 g (1,12 Mol) Trimethylolpropan erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 83%. Der durch Destillation von Triethylamin als azeotropes Gemisch mit Wasser erhaltene Rückstand enthält weder Ameisensäure noch das Formiat von Trimethylolpropan.

Beispiel 5

Trimethylolpropan wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, ausgenommen, daß 193,1 g (1,49 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin anstelle von Triethylamin verwendet werden. Als Ergebnis wird ein Gemisch erhalten, das 192 g (1,48 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin und 210 g Wasser enthält, und es werden 228 g (1,70 Mol) Trimethylolpropan gewonnen. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 63%. Der nach Destillation von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin als Gemisch mit Wasser erhaltene Rückstand enthält weder Ameisensäure noch das Formiat von Trimethylolpropan.

Beispiel 6

Unter Verwendung des in Beispiel 5 erhaltenen Gemisches aus N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin und Wasser wird Trimethylolpropan auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt, wobei der Maßstab der Umsetzung jedoch nur halb so groß ist. Als Ergebnis werden 115 g (0,86 Mol) Trimethylolpropan erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf n-Butanal, beträgt 64%. Der nach Destillation von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin als Gemisch mit Wasser erhaltene Rückstand enthält weder Ameisensäure noch das Formiat von Trimethylolpropan.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkan läßt sich ein hochwertiges Trimethylolalkan einfach und effizient in hoher Ausbeute herstellen, da das als Nebenprodukt entstandene Salz des tertiären Amins mit Ameisensäure zersetzt wird, und die Trimethylolalkan-Ausbeute nicht durch Bildung des Formiates von Trimethylolalkan gemindert wird. Vorteilhafterweise läßt sich auch das tertiäre Amin wiedergewinnen und bei der

Herstellung des Trimethylolalkans wiederverwenden. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Trimethylolalkan ist somit ein sehr geeignetes Industrieverfahren mit erheblichen Vorteilen gegenüber den herkömmlichen Techniken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Trimethylolalkans, umfassend das Umsetzen eines n-Alkanals mit Formaldehyd in Gegenwart von tertiärem Amin und Wasser, und Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches, so daß ein als Nebenprodukt erzeugtes Salz des tertiären Amins mit Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Wasser und Kohlenmonoxid und ein tertiäres Amin zersetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches unter erhöhtem Druck erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches unter einem erhöhtem Druck von 4,9 MPa oder weniger erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches bei 190 bis 300°C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches nach dem Entfernen eines Teils des Wassers aus dem Reaktionsgemisch erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Edelmetallkatalysator ein Palladiumkatalysator ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Erhitzen des nach der Umsetzung erhaltenen Reaktionsgemisches unter Atmosphärendruck oder einem erhöhten Druck von 1,96 MPa oder weniger bei 50 bis 200°C erfolgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das tertiäre Amin Triethylamin ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das durch Zersetzen des Salzes des tertiären Amins mit Ameisensäure erzeugte tertiäre Amin zur Wiederverwendung bei der Herstellung von Trimethylolalkan aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird.

- Leerseite -